

23.8.2004

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

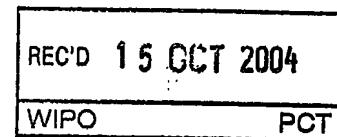
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月20日
Date of Application:

出願番号 特願2004-044205
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2004-044205]



出願人 東陶機器株式会社
Applicant(s):

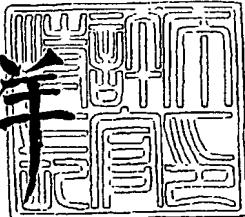
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 K1040030
【提出日】 平成16年 2月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
内
【氏名】 橋渡 研一
【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
内
【氏名】 村上 弘展
【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
内
【氏名】 中村 朋之
【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
内
【氏名】 塩野 光伸
【特許出願人】
【識別番号】 000010087
【氏名又は名称】 東陶機器株式会社
【代表者】 木瀬 照雄
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 017640
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極とを備え、前記空気極と前記電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有することを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項2】

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極とを備え、前記空気極と前記電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とセリウム含有酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有することを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項3】

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極とを備え、前記空気極と前記電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物と少なくともランタンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有することを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項4】

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極とを備え、前記空気極と前記電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともランタンとコバルトを含むペロブスカイト型酸化物からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有することを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項5】

少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極とを備え、前記空気極と前記電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層はセリウム含有酸化物からなり連通した開気孔を有することを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項6】

前記電解質の燃料極側の表面におけるマンガン成分の含有量が0.3～4重量%であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項7】

前記第二の層における細孔径が0.1～10μmであることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項8】

前記空気極における細孔径d1と、前記第一の層における細孔径d2と、前記第二の層における細孔径d3は、d1>d2>d3であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項9】

前記第二の層が有する空隙率が3～40%であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項10】

前記空気極が有する空隙率a1と、前記第一の層が有する空隙率a2と、前記第二の層が有する空隙率a3は、a1≥a2≥a3であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項11】

前記第二の層における厚みが5～50μmであることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項12】

前記第一の層における厚みが5～50μmであることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項13】

請求項5に記載の第二の層におけるセリウム含有酸化物は、一般式 $(CeO_2)_{1-2x_1}(J_2O_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）で表されることを特徴とする請求項5～12のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項14】

請求項1～3および5に記載の第一の層における少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物が、 $(La_{1-x}Ax)_yMnO_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ ）で表されるランタンマンガナイトであることを特徴とする請求項1～3および5～13のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項15】

請求項1～3および5に記載の第一の層における少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物が、 $(La_{1-x}Ax)_y(Mn_{1-z}Ni_z)_zO_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ ）で表されるランタンマンガナイトであることを特徴とする請求項1～3および5～13のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項16】

請求項2に記載の第一の層におけるセリウム含有酸化物が、一般式 $(CeO_2)_{1-2x_1}(J_2O_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）で表されることを特徴とする請求項2、6～13のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項17】

前記電解質は、スカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアからなることを特徴とする請求項1～16のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項18】

前記電解質は、前記電極反応層側にイットリアを固溶させたジルコニアからなる層が設けられ、前記燃料極側にスカンジアを固溶させたジルコニアからなる層が設けられていることを特徴とする請求項17に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項19】

前記電解質は、前記電極反応層側と前記燃料極側にスカンジアを固溶させたジルコニアからなる層を設け、イットリアを固溶させたジルコニアからなる層が電極反応層側と燃料極側の前記スカンジアを固溶させたジルコニアからなる層の間に構成されていることを特徴とする請求項17に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項20】

前記少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極は、 $(La_{1-x}Ax)_yMnO_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ ）で表されるランタンマンガナイトであることを特徴とする請求項1～19のいずれか一項に記載の固体酸化物形

燃料電池。

【請求項21】

前記燃料極は、NiOまたはNiとイットリアを固溶させたジルコニアが均一に混合された層からなることを特徴とする請求項1～20のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項22】

前記燃料極と前記電解質の間には、NiOまたはNiとスカンジアを固溶させたジルコニアが均一に混合された層で連通した開気孔を有する燃料側電極反応層が設けられていることを特徴とする請求項1～21のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体酸化物形燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池に関する。特には、電解質へのマンガンの拡散量を抑制する層が空気極と電解質の間に設けられた出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、固体酸化物形燃料電池においては、空気極と電解質で生じる酸素ガスと電子が反応し、酸素イオンを生成させる(1)式の反応を効率良く行わせるために空気極と電解質の間に電子導電性を有するペロブスカイト酸化物と高融点誘電体酸化物の混合材料を設けることが提案されている。ここで使用されるペロブスカイト酸化物の代表として、SrやCaを固溶させたランタンマンガナイトが、高融点誘電体酸化物の代表としてSm₂O₃やGd₂O₃を固溶させたセリウム含有酸化物が提案されている。この場合に用いられる空気極としてはSrを固溶させたランタンマンガナイトが好ましいとされている。(例えば、特許文献1参照。)しかし、Sm₂O₃やGd₂O₃を固溶させたセリウム含有酸化物は焼結性が低いため同材料の表面にガス透過性が無い電解質を形成させる場合、1500℃程度の焼結が必要である。このため、SrやCaを固溶させたランタンマンガナイトに含まれるマンガンが電解質に多量に拡散され、出力性能および耐久性能を低下させるという課題があった。



【0003】

ここで示すガス透過性が無い電解質とは、電解質の片面とその反対側面の間に圧力差を設け、その間を透過するガス透過量で評価され、ガス透過量 $Q \leq 2.8 \times 10^{-9} \text{ ms}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (より好ましくは $Q \leq 2.8 \times 10^{-10} \text{ ms}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) であるものを指す。

【0004】

また、空気極と電解質との間にイットリアを固溶させたジルコニア(以下、YSZと示す。)の薄層を設けて、空気極と電解質の接触抵抗を減らすことができ、出力性能を向上させることができるという提案があり、ここで使用されている空気極材料はSrを固溶させたランタンマンガナイトである(例えば、特許文献2参照)。さらに、空気極と電解質の間にCaおよび/またはSrを固溶させたランタンマンガナイトとYSZの混合粉末からなる層を設け、空気極と電解質の接触抵抗を減らすことができ、出力性能を向上させることができるとする提案がある(例えば、特許文献3参照)。しかし、YSZは焼結性が高いので、空気極と電解質との間にYSZからなる層およびCaおよび/またはSrを固溶させたランタンマンガナイトとYSZの混合粉末からなる層のみを設けた構成では電解質へのマンガンの拡散が大きくなり、出力性能および耐久性能を低下させるという課題があった。

【特許文献1】特開2003-187811号公報(第1-12頁、第1-2図)

【特許文献2】特開平8-180886号公報(第1-4頁、第1図)

【特許文献3】特開2000-44245号公報(第1-6頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、本発明では、電解質へのマンガンの拡散を抑制することで、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することである。

【0006】

上記目的を達成するために本発明は、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極とを備え、前記空気極と前記電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、前記第一の層は少なくとも

マンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有することを特徴とする固体酸化物形燃料電池を提供する。

【0007】

本発明によれば、電極反応層が、空気極側に少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合され連通した開気孔を有する第一の層と、電解質側に少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層と、を備えてなるので、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0008】

出力性能に優れる理由は、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることでマンガン成分が多量に拡散されることによって生じる電解質の電子導電性向上を抑えることができることと、酸素イオン導電性が高いので、主に第一の層で起こる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質に効率よく供給することができるためである。連通した開気孔を有するとは、酸素ガスが層内を透過できるレベルの空孔が連続的につながっていることを指し、電子顕微鏡等によっても確認可能である。

【0009】

耐久性能に優れる理由は、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることで、マンガン成分が多量に電解質に拡散された場合に生じる電解質の燃料極側表面粒子の粒成長を抑制することができるためである。粒成長を抑制することによって、この表面上に形成される燃料極とはアンカー効果によって強固に接着させることができるためである。

【0010】

ここで示す少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層とは、粉末混合法や共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法や共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0011】

ここで示す少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料とは、スカンジアがジルコニアに固溶されたものであれば良い。スカンジアを固溶させたジルコニア(以下、SSZと示す)、スカンジアとイットリアを固溶させたジルコニア(以下、ScYSZと示す)が代表的である。

【0012】

ここで示すスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとは、SZ、YSZおよびScYSZが代表的である。また、スカンジアとイットリアの2種類以外の他の組成が固溶されていても良い。例えば、スカンジアとイットリアとセリウムが固溶されたジルコニアなどもこれに該当する。

【0013】

本発明の好ましい態様においては、第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とセリウム含有酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有している。

【0014】

本発明によれば、電極反応層が、空気極側に少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とセリウム含有酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有する第一の層と、電解質側に少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層と、を備えてなるので、出力性能および耐久性能に優れる固

体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0015】

出力性能に優れる理由は、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることでマンガン成分が多量に拡散されることによって生じる電解質の電子導電性向上を抑えることができることと、酸素イオン導電性が高いので、主に第一の層で起こる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質に効率よく供給することができるためである。

【0016】

耐久性能に優れる理由は、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることで、マンガン成分が多量に電解質に拡散された場合に生じる電解質の燃料極側表面粒子の粒成長を抑制することができるためである。粒成長を抑制できることによって、この表面上に形成される燃料極とはアンカー効果によって強固に接着させることができるためである。

【0017】

ここで示す少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とセリウム含有酸化物とが均一に混合された層とは、粉末混合法や共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法や共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0018】

本発明の好ましい態様においては、第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物と少なくともランタンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有している。

【0019】

本発明によれば、電極反応層が、空気極側に少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物と少なくともランタンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物とが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有する第一の層と、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層と、を備えてなるので、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0020】

出力性能に優れる理由は、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることでマンガン成分が多量に拡散されることによって生じる電解質の電子導電性向上を抑えることができることと、酸素イオン導電性が高いので、主に第一の層で起こる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質に効率よく供給することができるためである。

【0021】

耐久性能に優れる理由は、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることで、マンガン成分が多量に電解質に拡散された場合に生じる電解質の燃料極側表面粒子の粒成長を抑制することができるためである。粒成長を抑制できることによって、この表面上に形成される燃料極とはアンカー効果によって強固に接着させることができるためである。

【0022】

ここで示す少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物と少なくともランタンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物とが均一に混合された層とは、粉末混合法や共沈法などによって作製された原料を用いることによって、得ることができる。すなわち、ここで示す均一とは粉末混合法や共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分均一であることを指している。

【0023】

本発明の好ましい態様においては、第一の層は少なくともランタンとコバルトを含むペロブスカイト型酸化物からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカ

ンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有している。

【0024】

本発明によれば、電極反応層が、空気極側に少なくともランタンとコバルトを含むペロブスカイト型酸化物からなり連通した開気孔を有する第一の層と、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層と、を備えてなるので、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0025】

出力性能に優れる理由は、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることでマンガン成分が多量に拡散されることによって生じる電解質の電子導電性向上を抑えることができることと、酸素イオン導電性が高いので、主に第一の層で起こる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質に効率よく供給することができるためである。

【0026】

耐久性能に優れる理由は、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることで、マンガン成分が多量に電解質に拡散された場合に生じる電解質の燃料極側表面粒子の粒成長を抑制することができるためである。粒成長を抑制することによって、この表面上に形成される燃料極とはアンカー効果によって強固に接着させることができるのである。

【0027】

本発明の好ましい態様においては、第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層はセリウム含有酸化物からなり連通した開気孔を有している。

【0028】

本発明によれば、電極反応層が、空気極側に少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有する第一の層と、セリウム含有酸化物からなり連通した開気孔を有する第二の層と、を備えてなるので、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0029】

出力性能に優れる理由は、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることでマンガン成分が多量に拡散されることによって生じる電解質の電子導電性向上を抑えることができることと、酸素イオン導電性が高いので、主に第一の層で起こる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質に効率よく供給することができるためである。

【0030】

耐久性能に優れる理由は、少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有する第二の層を設けることで、マンガン成分が多量に電解質に拡散された場合に生じる電解質の燃料極側表面粒子の粒成長を抑制することができるためである。粒成長を抑制することによって、この表面上に形成される燃料極とはアンカー効果によって強固に接着させることができるのである。

【0031】

本発明の好ましい態様においては、電解質の燃料極側表面におけるマンガン成分の含有量が0.3～4重量%である。

【0032】

電解質の燃料極側表面におけるマンガン成分の含有量が0.3～4重量%なので耐久性能だけでなく、出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0033】

この理由は、0.3重量%未満であると焼結助剤として作用するマンガン成分の効果が小さくなるため第二の層と電解質および電解質と燃料極間の密着性が低下するため、一方、

4重量%越えであると電解質へのマンガンの拡散によって電解質の電子導電性が高くなり出力性能が低下することと、電解質における燃料極側表面の粒子径が大きくなり燃料極との密着性が低下し耐久性が低下するためである。

【0034】

ここで示すマンガン成分の含有量は、島津製作所製の島津電子線マイクロアナライザーE PMA-8705を用いた定量分析で求めた結果であり、以下の測定条件で行ったものである。この時のX線進入深さは約 $3\mu\text{m}$ であるので、本発明におけるマンガン成分含有量を測定する表面は最表面から約 $3\mu\text{m}$ までの深さである。

加速電圧：15 kV

照射電流量：50 nA

分光結晶：LiF

分析線：Mn K α 線 (2.103 Å)

【0035】

本発明の好ましい態様においては、第二の層における細孔径が $0.1\sim10\mu\text{m}$ である。

【0036】

第二の層における細孔径が $0.1\sim10\mu\text{m}$ なので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0037】

この理由は、第二の層における細孔径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であるとマンガンの拡散を抑制する効果が小さくなるためで、 $10\mu\text{m}$ 越えであると電解質および第一の層との密着性が低下し接触抵抗が大きくなるためである。

【0038】

本発明の好ましい態様においては、空気極における細孔径d₁と、第一の層における細孔径d₂と、第二の層における細孔径d₃は、d₁>d₂>d₃である。

【0039】

本発明によれば、空気極、第一の層、第二の層における細孔径の関係を限定したので出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0040】

この理由は、d₁>d₂>d₃とすることで空気極と電解質間の密着性を向上させることができ、接触抵抗を抑制することができるためである。

【0041】

ここで示す細孔径とは、以下の方法で求められたものである。電池を切断し、空気極から燃料極にかけての切断面を鏡面が出るまで研磨をする。空気極から電極反応層部分についてSEMで断面写真を撮り、透明なフィルム上に空隙部と粒子部を色分けしてトレースする。空隙部の大きさを測定し、例えば空隙が円相当のものはその直径が細孔径となり、正方形相当のものは1辺の長さが細孔径として算出する。

【0042】

ここで示す細孔径が $0.1\sim10\mu\text{m}$ とは、前記方法で100個の細孔径を測定し、径の小さい順番から並べた際の3番目～97番目の範囲で測定されたもので、50番目の細孔径に相当するものを指す。すなわち、3%径～97%径の範囲の細孔径で50%径に相当するものが $0.1\sim10\mu\text{m}$ であることを指す。

【0043】

本発明の好ましい態様においては、第二の層が有する空隙率が3～40%である。

【0044】

本発明によれば、第二の層が有する空隙率を3～40%とすることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0045】

この理由は、空隙率が3%未満であるとマンガンの拡散を抑制する効果が小さくなるためで、40%越えであると電解質および第一の層との密着性が低下し各層間での接触抵抗が大きくなるためである。

【0046】

本発明の好ましい態様においては、空気極が有する空隙率 a_1 と、第一の層が有する空隙率 a_2 と、第二の層が有する空隙率 a_3 は、 $a_1 \geq a_2 \geq a_3$ である。

【0047】

本発明によれば、空気極、第一の層、第二の層が有する空隙率の関係を限定したので出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0048】

この理由は、 $a_1 \geq a_2 \geq a_3$ とすることで(1)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0049】

ここで示す空隙率とは、以下の方法で求められたものである。電池を切断し、空気極から燃料極にかけての切断面を鏡面が出るまで研磨をする。空気極から電極反応層部分についてSEMで断面写真を撮り、透明なフィルム上に空隙部と粒子部を色分けしてトレースする。色分けされたフィルムを画像処理にかけて空隙部の割合を算出する。

【0050】

本発明の好ましい態様においては、第二の層における厚みが $5\sim50\mu\text{m}$ である。

【0051】

本発明によれば、第二の層における厚みを $5\sim50\mu\text{m}$ とすることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0052】

この理由は、第二の層における厚みが $5\mu\text{m}$ 未満であるとマンガンの拡散を抑制する効果が小さくなるためで、 $50\mu\text{m}$ より大きくなると主に第一の層で生じる(1)式の反応で生成した酸素イオンの拡散抵抗が大きくなり、電解質へ酸素イオンを効率良く供給することができなくなるためである。

【0053】

本発明の好ましい態様においては、第一の層における厚みが $5\sim50\mu\text{m}$ である。

【0054】

本発明によれば、第一の層における厚みを $5\sim50\mu\text{m}$ とすることで出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0055】

この理由は、第一の層の厚みが $5\mu\text{m}$ より小さいと(1)式の反応を行える反応場が少なくななるためで、一方、厚みが $50\mu\text{m}$ より大きいと酸素ガスの拡散抵抗が大きくなり(1)式の反応を効率良く行うことできなくなるためである。

【0056】

本発明の好ましい態様においては、請求項5に記載の第二の層におけるセリウム含有酸化物は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2X_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{X_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq X_1 \leq 0.15$ ）である。

【0057】

本発明によれば、請求項5に記載の第二の層におけるセリウム含有酸化物は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2X_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{X_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq X_1 \leq 0.15$ ）とすることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0058】

この理由は、一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2X_1}(\text{J}_2\text{O}_3)_{X_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq X_1 \leq 0.15$ ）で表されるセリウム含有酸化物は酸素イオン導電性が高い材料なので酸素イオンを効率よく電解質に供給することと、電解質へのマンガンの拡散を抑制する作用があるためである。

【0059】

本発明の好ましい態様においては、請求項1～3および5に記載の第一の層における少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物は、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ ）で表されるランタンマンガナイトである。

【0060】

本発明によれば、請求項1～3および5に記載の第一の層における電子導電性を有する酸化物を $(La_{1-x}Ax)_y MnO_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ ）で表されるランタンマンガナイトにすることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0061】

この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下し(1)式の反応を効率よく行うことができなくなるためである。また、 $y < 0.97$ ではマンガンの電解質への拡散量が多くなり、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極と第二の層との間の密着性を低下させる可能性があるためである。

【0062】

本発明の好ましい態様においては、請求項1～3および5に記載の第一の層における電子導電性を有する酸化物は $(La_{1-x}Ax)_y (Mn_{1-z}Ni_z) O_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ ）で表されるランタンマンガナイトである。

【0063】

本発明によれば、請求項1～3および5に記載の第一の層における電子導電性を有する酸化物を $(La_{1-x}Ax)_y (Mn_{1-z}Ni_z) O_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ ）で表されるランタンマンガナイトにすることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0064】

この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下し(1)式の反応を効率よく行うことができなくなるためである。また、 $y < 0.97$ ではマンガンの電解質への拡散量が多くなり、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極と第二の層との間の密着性が低下する可能性があるためである。また、Niを適量固溶させることでペロブスカイト型酸化物中のマンガンの拡散を抑制することができるためであり、さらに $z < 0.02$ であると効果が小さく、 $z > 0.10$ であるとNiの固溶限界となりこれ以上加えても効果が小さいためである。

【0065】

本発明の好ましい態様においては、請求項2に記載の第一の層におけるセリウム含有酸化物は、一般式 $(CeO_2)_{1-2x_1}(J_2O_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）である。

【0066】

本発明によれば、請求項2に記載の第一の層におけるセリウム含有酸化物は、一般式 $(CeO_2)_{1-2x_1}(J_2O_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）であるので出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0067】

この理由は、一般式 $(CeO_2)_{1-2x_1}(J_2O_3)_{x_1}$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）は酸素イオン導電性が高いので(1)式の反応を効率よく行うことができるためである。

【0068】

本発明の好ましい態様においては、電解質は、スカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアである。

【0069】

本発明によれば、電解質がスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアからなるので出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0070】

この理由は、マンガンの拡散が抑制された状態で使用するスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアは酸素イオン導電性が高いためである。

【0071】

ここで示すスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとは、SSZ

、YSZおよびScYSZが該当する。また、スカンジアとイットリアの2種類以外の他の組成が固溶されていても良い。例えば、スカンジアとイットリアとセリアが固溶されたジルコニアなどもこれに該当する。

【0072】

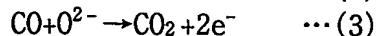
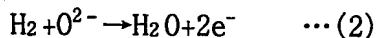
本発明の好ましい態様においては、電解質が、電極反応層側にYSZからなる層と、燃料極側にSSZからなる層の2層を備えたものである。

【0073】

本発明によれば、電解質が、電極反応層側にYSZからなる層と、燃料極側にSSZからなる層の2層を備えているので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0074】

この理由は、燃料極側にSSZからなる層を設けることで電解質と燃料極の間で生じる(2)、(3)式の反応を効率よく進めることができることと、SSZからなる層は焼結性が低く燃料極側表面の粒成長を抑制させることができるので燃料極との密着をアンカー効果によって強固にすることができるためである。



【0075】

本発明の好ましい態様においては、電極反応層側と燃料極側にSSZからなる層を設け、YSZからなる層が電極反応層側と燃料極側のSSZからなる層の間に構成されたものである。

【0076】

本発明によれば、電解質が、電極反応層側と燃料極側にSSZからなる層を設け、YSZからなる層が電極反応層側と燃料極側のSSZからなる層の間に構成された構造なので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0077】

この理由は、SSZからなる層が電極反応層側と燃料極側に設けられているので(1)、(2)、(3)式の反応を効率よく進めることができることと、燃料極側にSSZからなる層を有するので燃料極側表面の粒成長を抑制させることができ燃料極との密着をアンカー効果によって強固にすることができるためである。

【0078】

なお、第二の層と電解質が同じSSZからなる層の場合、細孔径と空隙率からその違いを見分けることができる。第二の層のSSZからなる層における細孔径d3'、空隙率a3'、電解質のSSZにおける細孔径d4、空隙率a4と表記すると、 $d3' \geq d4$ かつ $a3' > a4$ の関係がある。

【0079】

本発明の好ましい態様においては、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極が $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ ）で表されるランタンマンガナイトである。

【0080】

本発明によれば、空気極が $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ ）で表されるランタンマンガナイトからなるので出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0081】

この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下し出力性能が低下する可能性があるためである。また、 $y < 0.97$ では電極反応層および電解質へのマンガンの拡散量が多くなり、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極の電子導電性を低下させたり、第一の層との密着性を低下させる可能性があるためである。

【0082】

本発明の好ましい態様においては、燃料極がNiOまたはNiとイットリアを固溶させたジルコニアが均一に混合された層（以下、NiO/YSZまたはNi/YSZと示す。）である。

【0083】

本発明によれば、燃料極がNiO/YSZまたはNi/YSZからなるので耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0084】

この理由は、アンカー効果によって電解質表面との密着性が高いことと、YSZが均一に混合されているので発電中にNiの凝集を抑制することができるためである。

【0085】

本発明の好ましい態様においては、燃料極と電解質の間には、NiOまたはNiとスカンジアを固溶させたジルコニアが均一に混合された層（以下、NiO/SSZまたはNi/SSZと示す。）で連通した開気孔を有する燃料側電極反応層が設けられている。

【0086】

本発明によれば、燃料極と電解質の間にNiO/SSZまたはNi/SSZからなる燃料側電極反応層を設けることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0087】

この理由は、酸素イオン導電性が高いSSZを含むので電解質と燃料極の間で生じる(2),(3)式の反応を効率良く行うことができること、アンカー効果によって電解質表面との密着性を向上させることができること、SSZが均一に混合されているので発電中にNiの凝集を抑制することができるためである。

【発明の効果】**【0088】**

本発明における固体酸化物形燃料電池は、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と電解質の間に電極反応層が設けられ、前記電極反応層は空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層と、を備えてなり、第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ第二の層は少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有するので、優れた出力性能と優れた耐久性能を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0089】**

本発明における固体酸化物形燃料電池について図1を用いて説明する。

図1は、円筒タイプの固体酸化物形燃料電池の断面を示す図である。円筒状の空気極支持体1上に帯状のインターコネクター2、電解質3、さらに電解質3の上にインターコネクター2と接触しないように燃料極4が構成されている。空気極支持体の内側にAirを流し、外側に燃料ガスを流すとAir中の酸素が空気極と電解質の界面で酸素イオンに変わり、この酸素イオンが電解質を通って燃料極に達する。そして、燃料ガスと酸素イオンが反応して水および二酸化炭素になる。これらの反応は(2),(3)式で示される。燃料極4とインターコネクター2を接続することによって外部へ電気を取り出すことができる。

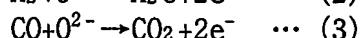
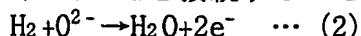
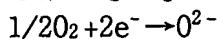
**【0090】**

図2は、少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極支持体1(例えば、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ (但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$)で表されるラントンマンガナイト)と電解質3(例えば、ScYSZからなる層)の間に電極反応層5を設け、そして電解質3と燃料極4(例えば、NiO/YSZからなる層)の間に燃料側電極反応層4a(例えば、NiO/SSZからなる層)を設けたタイプについて示した断面図である。

電極反応層5は空気極支持体1側に電子導電性を有する酸化物と酸素イオン導電性を有する酸化物からなる第一の層5a(例えば、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y (\text{Mn}_{1-z}\text{Ni}_z)_z \text{O}_3$ (但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$)で表されるラントンマンガナイト

とSSZが均一に混合された層)を備え、電解質3側に少なくとも酸素イオン導電性を有し、電解質へマンガンの拡散を抑制する作用を有する第二の層5b(例えば、SSZからなる層)を備える二層を備えている。

電極反応層5は空気極からの酸素ガスと電子とから酸素イオンが生成する(1)式の反応を促進させることと電解質へのマンガンの拡散を抑制するために設けられた層であり、この電極反応層5で生成した酸素イオンが電解質3を通じて燃料極側に移動する。そして、燃料側電極反応層4aで(2), (3)式に示す反応が行われ、燃料極4とインターフェクター2(例えば、カルシウムを固溶させたランタンクロマイド)を接続することで外部へ電気を取り出すことができる。



… (1)

【0091】

本発明における電極反応層は固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気で安定で、空気極と電解質の間で生じる(1)式の反応を効率良く行えるものが好ましい。この観点から電子導電性を有する酸化物と酸素イオン導電性を有する酸化物とが均一に混合された層が好ましい。しかし、空気極から電解質へマンガンが多量に拡散されることによって出力性能および耐久性能が低下するというケースが見られる。そこで、少なくとも酸素イオン導電性を有し、電解質へのマンガン成分の拡散を抑制する作用を有し、連通した開気孔を有する第二の層を、電子導電性を有する酸化物と酸素イオン導電性を有する酸化物とが均一に混合された層からなる第一の層と電解質との間に設けることが好ましく、この構成を本発明では用いる。

【0092】

本発明における第二の層は少なくとも酸素イオン導電性を有し、電解質へマンガン成分の拡散を抑制する作用を有し、連通した開気孔を有するものが好ましい。少なくとも酸素イオン導電性を有することが好ましいのは、主に第一の層で起こると考えられる(1)式の反応によって生成した酸素イオンを電解質へ効率良く供給するため、電解質へマンガン成分の拡散を抑制する作用を有することが好ましいのは、電解質に電子導電性が発現することを抑制できることと焼結性の向上によって生じる電解質の燃料極側表面の粒子が大きくなりすぎることによって生じる燃料極との密着性の低下を抑制することができるため、連通した開気孔を有するのが好ましいのはガス透過性が無いものであると、第一の層および空気極から拡散されるマンガン成分を効率良く拡散させてしまうためである。マンガンの拡散量を制御するポイントは第二の層における微構造であり、特に細孔径、空隙率、厚みの適正化が重要である。細孔径は0.1~10μmが好ましく、空隙率は3~40%が好ましく、厚みは5~50μmが好ましい。

【0093】

本発明における第二の層としては上記理由から酸素イオン導電性が高くかつ焼結性が高くないもののすなわちマンガンを電解質に拡散させにくい材料が好ましい。さらに空気極から拡散されるマンガンを吸収する作用を有する材料が好ましい。この観点からSSZ、セリウム含有酸化物が代表として挙げられる。また、SSZより焼結性が高いが第一の層と電解質の密着性を向上させるという観点からScYSZでも良い。空気極から拡散されるマンガンを吸収する作用を有するのが好ましいのは、マンガンが第二の層に入ることで第二の層に電子導電性が発現し第一の層と同様に(1)式の反応を行うことができるようになるためである。この作用により従来よりさらに出力性能も向上させることができる。

【0094】

本発明における第二の層として好ましいSSZにおけるスカンジアの固溶量としては3~12mol 1%の範囲である。固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジアは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるところまで固溶させるのは実用的でないためである。また、SSZにはさらにCeO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, およびEr₂O₃から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。この理由は、5mol%以下固溶されていると好ましいのは酸素イオン導電性

が高くなるためである。一方で5mol%より多く含むと結晶相として、立方晶の他に菱面体晶相が析出し、酸素イオン導電性が低下する可能性があるためである。

【0095】

本発明における第二の層として好ましいセリウム含有酸化物としては、一般式 $(CeO_2)_{1-2x_1}(J_2O_3)x_1$ （但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）で表されるものである。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高いためである。

【0096】

本発明における第二の層として好ましいScYSZにおけるスカンジアとイットリアの合計固溶量としては3~12mol%である。この理由は、スカンジアとイットリアの合計固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジアおよびイットリアは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるところまで固溶させるのは実用的でないためである。ScYSZにおけるスカンジアとイットリアの合計量に対するスカンジアの比率としては20mol%以上が好ましい。この理由はスカンジアが少なすぎるとマンガンの拡散を抑制させる効果が小さくなるためである。また、ScYSZにはさらにCeO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, およびEr₂O₃から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。

【0097】

本発明における第一の層の電子導電性を有する酸化物と酸素イオン導電性を有する酸化物とが均一に混合され連通した開気孔を有する層における電子導電性を有する酸化物とは、電子導電性を有し固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気で安定であるものが好ましい。この観点から、SrまたはCaを固溶させたラントンマンガナイトが好ましく、電解質へのマンガンの拡散が少ないとや電子導電性が高いことを考慮すると、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ ）で表されるラントンマンガナイトがより好ましい。この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下し(1)式の反応を効率よく行うことことができなくなるためで、 $y < 0.97$ ではマンガンの電解質への拡散量が多くなるためで、 $y > 1$ では過剰のラントン成分が水分を吸収して水酸化ラントンに変化し空気極と第二の層との間の密着性が低下する可能性があるためである。

【0098】

また、電子導電性向上や電解質膜へのマンガンの拡散抑制などの観点から第一の層として好ましいラントンマンガナイトには、Ce, Sm, Pr, Nd, Co, Al, Fe, Ni, Crなどを固溶させたものであっても良い。特に、Niを固溶させることが好ましい。Niを固溶させたタイプとしては、 $(La_{1-x}A_x)_y(Mn_{1-z}Ni_z)O_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.10$ ）であるものが好ましい。この理由は、 $Z < 0.02$ であるとNiの効果が小さく、 $Z > 0.10$ であるとNiの固溶限界となりこれ以上加えても効果が無いためである。

【0099】

本発明における第一の層における酸素イオン導電性を有する酸化物としては、酸素イオン導電性を有し固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気下で安定であれば良い。(1)式の反応を効率よく行うことから酸素イオン導電性が高い方が好ましく、SSZ、ScYSZ、YSZ、セリウム含有酸化物、少なくともラントンとガリウムを含むペロブスカイト型酸化物（以下、ラントンガレート系酸化物と示す。）を挙げることができる。

【0100】

本発明における第一の層として好ましいSSZにおけるスカンジアの固溶量としては3~12mol%の範囲である。固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジアは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるところまで固溶させるのは実用的でないためである。また、SSZにはさらにCeO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, およびEr₂O₃から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。この理由は、5mol%以下含まれると好ましいのは酸素イオン導電性が高くなるためである。一方で5mol%より多く含むと結晶相として、立方晶の他に菱面体晶相

が析出し、酸素イオン導電性が低下する可能性があるためである。

【0101】

本発明における第一の層として好ましいScYSZにおけるスカンジアとイットリアの合計固溶量は3~12mol%の範囲である。この理由は、スカンジアとイットリアの合計固溶量が3mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、スカンジアおよびイットリアは高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるところまで固溶させるのは実用的でないためである。また、ScYSZにはさらにCeO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, およびEr₂O₃から選ばれる少なくとも一種の酸化物が5mol%以下固溶されているものであっても良い。

【0102】

本発明における第一の層として好ましいYSZにおけるイットリアの固溶量は3~12mol%の範囲である。この理由は、イットリアの固溶量が3 mol%未満であると材料の酸素イオン導電性が低くなるためで、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、イットリアは比較的高価な材料であり酸素イオン導電性が低くなるところまで固溶させるのは実用的でないためである。

【0103】

本発明における第一の層として好ましいセリウム含有酸化物としては、一般式(CeO₂)_{1-2X}₁(J₂O₃)_{X1}（但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、0.05≤X1≤0.15）で表されるものである。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高く(1)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0104】

本発明における第一の層として好ましいランタンガレート系酸化物としては、一般式La_{1-a}D_aGa_{1-b}E_bO₃またはLa_{1-a}D_aGa_{1-b-c}E_bL_cO₃（但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上）で表されるものが好ましい。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高く(1)式の反応を効率良く行うことができるためである。

【0105】

上記第一の層として好ましい電子導電性を有する酸化物と酸素イオン導電性を有する酸化物を各々挙げたが、電子導電性および酸素イオン導電性の両方を有したものであっても良い。少なくともランタンとコバルトを含む酸化物であるランタンコバルタイト系酸化物などを挙げることができる。

【0106】

本発明における電解質は、固体酸化物形燃料電池の発電温度で空気雰囲気および燃料ガス雰囲気において、酸素イオン導電性が高いこと、ガス透過性が無いこと、電子導電性が無いものであることが好ましい。さらに耐久性まで考慮すると電解質における燃料極側表面のマンガン成分の含有量が4重量%以下であるとより好ましい。この観点から、電解質の材料としてはスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア、一般式(CeO₂)_{1-2X1}(J₂O₃)_{X1}（但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、0.05≤X1≤0.15）で表されるセリウム含有酸化物、一般式La_{1-a}D_aGa_{1-b}E_bO₃またはLa_{1-a}D_aGa_{1-b-c}E_bL_cO₃（但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上）で表されるランタンガレート系酸化物を挙げることができる。また、ガス透過性が無い電解質を容易に形成させ、出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を作製するために電解質の構造を電極反応層側および/または燃料極側に酸素イオン導電性が高い材料を設けた構成にしても良い。

【0107】

一般式(CeO₂)_{1-2X1}(J₂O₃)_{X1}（但し、JはSm, Gd, Yのいずれか一種、0.05≤X1≤0.15）で表されるセリウム含有酸化物は焼結性が低くガス透過性が無い電解質を形成することが難しく、一般式La_{1-a}D_aGa_{1-b}E_bO₃またはLa_{1-a}D_aGa_{1-b-c}E_bL_cO₃（但し、DはSr, Ca, Baの1種または2種以上、EはMg, Al, Inの1種または2種以上、LはCo, Fe, Ni, Crの1種または2種以上）で表

されるランタンガレート系酸化物は焼結性が高く、電解質へマンガンを拡散させやすいことから、電解質としてはスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア材料で構成されることがより好ましい。

【0108】

ここで示すスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニア材料とはSZ, ScYSZ, YSZのいずれかを指す。SSZにおけるスカンジアの固溶量、ScYSZにおけるスカンジアとイットリアの合計固溶量、YSZにおけるイットリアの固溶量としては3~12mol%程度が好ましい。この理由は、この範囲の組成が最も酸素イオン導電性が高いためである。また、酸素イオン導電性を向上させるためにCeO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, Gd₂O₃, Er₂O₃, Nd₂O₃, Eu₂O₃, Ey₂O₃, Tm₂O₃, Pr₂O₃, La₂O₃およびBi₂O₃から選ばれる少なくとも一種の酸化物が合計5mol%以下固溶されているものであっても良い。

【0109】

また、スカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアを用いる場合、燃料極側の電解質表面の結晶粒径としては3%径が3μm以上で、かつ97%径が20μm以下であることが好ましい。この理由は、3%径が3μm未満であると電解質の焼結性が低下しガス透過性が無い電解質を形成することが難しくなるためで、97%径が20μmより大きいとアンカー効果による燃料極との密着が小さくなり耐久性が低下するためである。

【0110】

ここで示す燃料極側の電解質表面の結晶粒径とは、以下のプラニメトリック法で求められた粒径分布である。まず、SEMで電解質表面の写真を撮り、この写真上で面積(S)の概知の円を描き、円内の粒子数n_cと円周にかかった粒子数n_iから(4)式によって単位面積あたりの粒子数N_Gを求める。

$$N_G = (n_c + 1/2n_i) / (S/m^2) \quad \cdots (4)$$

ここで示すmは写真の倍率である。1/N_Gが1個の粒子の占める面積であるから、結晶粒径の粒径が円相当径の場合は、 $2/\sqrt{\pi N_G}$ 、正方形の場合は $1/\sqrt{N_G}$ で得られる。

【0111】

ここで示す結晶粒径における3%径とは、プラニメトリック法で100個の結晶粒径を測定し、粒径の小さい順番から並べた際の3番目に相当する粒径を指し、97%径とは97番目に相当する粒径を指す。なお、焼結によって粒子同士が接合しているように見える場合でも粒界が観察されれば別個の粒子と見なして測定する。

【0112】

本発明におけるスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアの原料粉末としては、ガス透過性が無く、適正な結晶粒径を形成できるものであればよく特に限定はない。BET値が0.5~20m²g⁻¹で、粒度分布として3%径が0.1μm以上、97%径が2μm以下で、および平均粒子径が0.3~1μm程度に制御した原料粉末であるとより好ましい。

【0113】

ここで示すBET値とは、島津製作所製の流動式比表面積測定装置フローソープII2300形を用いて測定して得られた値である。また、粒度分布は島津製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000を用いて測定して得られた値である。さらに、平均粒子径とは、島津製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000を用いて測定して得られるメディアン径(50%径)の値である。

【0114】

本発明における電解質の作製法については特に限定はないが量産性に優れ、低コストであるという観点からスラリーコート法、スクリーン印刷法、シート接着法が好ましい。

【0115】

本発明における電解質原料の作製法についてはイットリアおよび/またはスカンジアの固溶を均一にできる方法であれば良く特に限定はない。共沈法が一般的である。

【0116】

本発明における少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極は固

体酸化物形燃料電池の空気雰囲気下において電子導電性が高く、酸素ガス透過性が高く、(1)式の反応が効率よく行えるものであることが好ましい。この観点から本発明における空気極の組成としては $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ （但し、A=CaまたはSrのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ ）で表されるランタンマンガナイトが好ましい。この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下するためで、 $y < 0.97$ では電極反応層および電解質へのマンガンの拡散量が多くなり、 $y > 1$ では過剰のランタン成分が水分を吸収して水酸化ランタンに変化し空気極の電子導電性を低下させたり、第一の層との密着性を低下させる可能性があるためである。さらに、マンガンの拡散抑制等の理由からSrまたはCa以外に、Ce, Sm, Gd, Pr, Nd, Co, Al, Fe, Cr, Ni等を固溶させたものであっても良い。

【0117】

本発明における空気極原料の作製法については特に限定はない。粉末混合法、共沈法、噴霧熱分解法、ゾルゲル法などが挙げられる。

【0118】

本発明における燃料極は固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気において電子導電性が高い、燃料ガス透過性が高く、(2), (3)式の反応を効率良く行えるものであることが好ましい。この観点からは好ましい材料としてはNiO/YSZ等を挙げることができる。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/YSZとなる。

【0119】

(2), (3)式の反応を効率良く行うことができ、出力性能を向上させるという観点からは電解質と燃料極の間に燃料側電極反応層を設けることが好ましい。

【0120】

本発明における燃料側電極反応層としては電子導電性と酸素イオン導電性の両方の特性に優れるNiO/SSZまたはNi/SSZが好ましい。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/SSZとなる。また、NiO/SSZの比率は重量比で10/90～50/50が好ましい。この理由は、10/90未満では電子導電性が低すぎるためで、一方50/50より大きいと酸素イオン導電性が低すぎるためである。

【0121】

本発明のNiO/SSZまたはNi/SSZにおけるSSZのスカンジアの固溶量としては、3～12mol%が好ましい。この理由は、この範囲であれば酸素イオン導電性が高く(2), (3)式の反応を促進させることができるためにある。

【0122】

本発明のNiO/SSZまたはNi/SSZにおけるSSZにはさらにCeO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Bi₂O₃等が5mol%以下固溶されていても良い。また、2種以上固溶させたものであっても良い。これらの材料が固溶されると燃料ガス雰囲気下で酸素イオン導電性の向上だけでなく電子導電性の向上も期待できるためである。

【0123】

燃料側電極反応層としては、燃料ガス雰囲気下で、酸素イオン導電性が高く、電子導電性が高いという観点からNiOとSSZとセリウム含有酸化物が所定の重量比で均一に混合された層（以下、NiO/SSZ/セリウム含有酸化物と示す。）であっても良い。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/SSZ/セリウム含有酸化物となる。

【0124】

ここで示すセリウム含有酸化物とは、セリウムが含まれた酸化物であれば良く特に限定はない。一般式(CeO₂)_{1-2x1}(J₂O₃)_{x1}（但し、J=Sm, Gd, Yのいずれか一種、 $0.05 \leq x_1 \leq 0.15$ ）で表されるものが酸素イオン導電性が高く、好ましい。

【0125】

本発明における燃料極はIR損を低くするために電子導電性が高いものであることが好ましい。この観点からNiO/YSZの比率は重量比で50/50～90/10が好ましい。この理由は、50/50未満では電子導電性が低いためで、一方90/10より大きいとNi粒子の凝集によって耐久性能が低下するためである。

【0126】

本発明における燃料極の組成については、NiO/YSZ以外の組成としてNiO/SSZ、NiOとカルシウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層(以下、NiO/CSZと示す)を挙げることができる。SSZよりYSZの方が安価であることからYSZの方が好ましいが、CSZはYSZよりもさらに安価であることからコストの観点からはNiO/CSZが最も好ましい。なお、NiO/CSZにおいても固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下においてはNi/CSZとなる。

【0127】

本発明における燃料極原料の合成法については、NiO/SSZおよびNiO/YSZなどの燃料極材料が均一に混合されていれば良く特に限定はない。共沈法、スプレードライ法などが挙げられる。すなわち、ここで示す均一に混合された状態とは共沈法、スプレードライ法で得られるレベルの均一混合性を指す。

【0128】

本発明におけるインターロネクターは、固体酸化物形燃料電池の発電温度の空気雰囲気および燃料ガス雰囲気において電子導電性が高い、ガス透過性が無い、酸化還元雰囲気に対して安定であるものが好ましい。この観点からランタンクロマイトが最も好ましい。

【0129】

ランタンクロマイトは、難焼結性であるため固体酸化物形燃料電池の焼成温度(1500℃以下)でガス透過性の無いインターロネクターを作製することが難しい。焼結性を向上させるためにCa, Sr, Mgを固溶させて用いていることが好ましい。焼結性が最も高く、固体酸化物形燃料電池の電解質膜等の他の電極を焼結させる時の温度と同程度の温度で、ガス透過性が無い膜を作製できるという点からCaを固溶させたものが最も好ましい。

【0130】

インターロネクターに用いられるCaを固溶させたランタンクロマイトにおけるCaの固溶量としては、10~40mol%程度が好ましい。この理由は、10mol%未満であると電子導電性が低下するためで、一方、40mol%越えであると材料の安定性が低下するためである。

【0131】

本発明における固体酸化物形燃料電池の空気極とインターロネクターの間には $(La_{1-x}Ax)_y MnO_3$ (但し、A=SrまたはCaのいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$) で表される組成からなり、ある程度緻密なプリコート層を設けるものであっても良い。このプリコート層を設けることでCaを固溶させたランタンクロマイトの焼結助剤成分であるカルシウムクロメイト成分が空気極へ拡散するのを抑制することができるためである。

【0132】

ここで示すある程度緻密なプリコート層とは、プリコート層の片面とその反対側面の間に圧力差を設けた時、その間を透過するガス透過量で評価され、ガス透過量 $Q \leq 1.4 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であるものを指す。

【0133】

本発明における固体酸化物形燃料電池の形状については特に限定はなく、平板型、円筒型いずれであっても良い。なお、平板型ではインターロネクターをセパレータと呼び、役割はインターロネクターと同様である。セパレータの場合は、フェライト系ステンレス等の耐熱金属であっても良い。

【0134】

本発明における固体酸化物形燃料電池はマイクロチューブのタイプ(外径10mm以下より好ましくは5mm以下)にも適応可能である。

【実施例】

【0135】

(実施例1)

図1に示す円筒型固体酸化物形燃料電池を用いた。すなわち、円筒状の空気極支持体1上に帯状のインターロネクター2、電解質3、さらに電解質膜の上にインターロネクターと接触しないように燃料極4から構成されたもので、図2に示すように空気極と電解質に間には電極反応層5が設けられ、燃料極と電解質の間には燃料側電極反応層4aを設けたタイ

のものを用いた。

【0136】

(1) 空気極支持体の作製

空気極の組成は、 $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ 組成で表されるSrを固溶させたランタンマンガナイトで、共沈法で作製後熱処理して空気極原料粉末を得た。平均粒子径は、 $30\mu m$ であった。押し出し成形法によって円筒状成形体を作製した。さらに、 $1500^{\circ}C$ で焼成を行い、空気極支持体とした。空気極支持体の細孔径は $14\mu m$ 、空隙率は45%、肉厚は $1.5mm$ であった。

【0137】

(2) 電極反応層（第一の層）の作製

第一の層としては、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ とYSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3 / 90 mol\% ZrO_2 - 10 mol\% Y_2O_3 = 50/50$ であるものを用いた。La, Sr, Mn, ZrおよびYの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $5\mu m$ であった。該第一の層の粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は $100mPas$ であった。前記スラリーを、空気極支持体(外径 $15mm$ 、肉厚 $1.5mm$ 、有効長 $400mm$)表面上にスラリーコート法で成膜した後に $1400^{\circ}C$ で焼結させた。第一の層の細孔径は $5\mu m$ 、空隙率は28%、厚さは $20\mu m$ であった。

【0138】

(3) 電極反応層（第二の層）の作製

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、 $90 mol\% ZrO_2 - 10 mol\% Sc_2O_3$ である。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $2\mu m$ であった。該粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は $100mPas$ であった。前記スラリーを、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後に $1400^{\circ}C$ で焼結させた。第二の層の細孔径は $1.5\mu m$ 、空隙率は14%、厚さは $10\mu m$ であった。

【0139】

(4) 電解質のスラリー作製：

電解質の材料はYSZであり、該組成は、 $90 mol\% ZrO_2 - 10 mol\% Y_2O_3$ である。Zr, Yの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $0.5\mu m$ であった。該粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は $140mPas$ であった。

【0140】

(5) 電解質の作製

調整したスラリーを第二の層上に、スラリーコート法で成膜し、 $1400^{\circ}C$ で焼結させた。得られた電解質の厚さは、 $30\mu m$ であった。なお、後工程でインターフェクターを成膜する部分についてはマスキングを施し、膜が塗布されないようにしておいた。

【0141】

(6) 燃料側電極反応層のスラリー作製

燃料側電極反応層の材料としては NiO/SSZ とし、該組成は、 $NiO/(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.10}$ とした。Ni, ZrおよびSc各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸を加え沈殿させた。該沈殿物と上澄み液を乾燥した後、さらに熱処理を施し、

粒径を制御して原料を得た。電極反応層の重量比率は、 $\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}=20/80$ と、50/50の2種類を作製し、平均粒子径はいずれも $0.5\mu\text{m}$ であった。該粉末100重量部と有機溶媒（エタノール）500重量部、バインダー（エチルセルロース）10重量部、分散剤（ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル）5重量部、消泡剤（ソルビタンセスキオキオレート）1重量部、可塑剤（D B P）5重量部を混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリーの粘度は70mPasであった。

【0142】

(7) 燃料側電極反応層の作製

面積が 150cm^2 になるように電池へマスキングをし、スラリーコート法により電解質上へ $\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$ （平均粒子径）=20/80（ $0.5\mu\text{m}$ ）、50/50（ $0.5\mu\text{m}$ ）の順に成膜した。膜厚（焼結後）は $10\mu\text{m}$ とした。

【0143】

(8) 燃料極のスラリー作製：

燃料極の材料は NiO/YSZ とし、該組成は、 $\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$ とし、Ni, ZrおよびY各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸を加え沈殿させた。該沈殿物と上澄み液を乾燥した後、さらに熱処理を施し、粒径を制御した後原料を得た。組成およびその重量比率は $\text{NiO}/(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}=70/30$ とし、平均粒径が $2\mu\text{m}$ であった。該粉末100重量部と有機溶媒（エタノール）500重量部、バインダー（エチルセルロース）20重量部、分散剤（ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル）5重量部、消泡剤（ソルビタンセスキオキオレート）1重量部、可塑剤（D B P）5重量部を混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリーの粘度は250mPasであった。

【0144】

(9) 燃料極の作製

燃料側電極反応層上に燃料極をスラリーコート法により成膜した。膜厚（焼結後）は $90\mu\text{m}$ とした。さらに、燃料側電極反応層と燃料極を 1400°C で共焼結させた。

【0145】

(10) インターコネクターの作製：

インターコネクターの組成を $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{CrO}_3$ 、で表されるCaを固溶させたランタンクロマイトとし、噴霧熱分解法で作製後、熱処理を施して得た。得られた粉末の平均粒子径は $1\mu\text{m}$ であった。該粉末40重量部を溶媒（エタノール）100重量部、バインダー（エチルセルロース）2重量部、分散剤（ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル）1重量部、消泡剤（ソルビタンセスキオレート）1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は100mPasであった。スラリーコート法によりインターコネクターを成膜し、 1400°C で焼結させた。焼結後の厚みは $40\mu\text{m}$ であった。

【0146】

(比較例1)

電極反応層の材料としてはYSZとし該組成およびその重量比率が $90\text{ mol\%}\text{ZrO}_2-10\text{ mol\%}\text{Y}_2\text{O}_3$ とした。 Zr, Y の各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $2\mu\text{m}$ であった。該粉末40重量部を溶媒（エタノール）100重量部、バインダー（エチルセルロース）2重量部、分散剤（ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル）1重量部、消泡剤（ソルビタンセスキオレート）1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は100mPasであった。前記スラリーを、空気極支持体の表面上にスラリーコート法で成膜した後に 1400°C で焼結させた。厚さは $30\mu\text{m}$ であったこと以外は実施例1と同様とした。

【0147】

(比較例2)

電極反応層としては $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ とYSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / 90\text{ mol\%}\text{ZrO}_2-10\text{ mol\%}\text{Y}_2\text{O}_3=50/50$ であるものを用いた。 $\text{La}, \text{Sr}, \text{Mn}, \text{Zr}$ およびYの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調

合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。該電極反応層の粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は100mPasであった。前記スラリーを、空気極支持体表面上にスラリーコート法で成膜した後に1400℃で焼結させた。厚さは $30\text{ }\mu\text{m}$ であったこと以外は実施例1と同様とした。

【0148】

(比較例3)

電極反応層としては $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ と一般式 $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ で表されるセリウム含有酸化物が均一に混合された層(以下、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3/(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ と示す。)であり、該組成およびその重量比率としては、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3/(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1} = 50/50$ であるものを用いた。 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ についてはLa, SrおよびMnの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに1200℃で熱処理を施した。 $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ についてはCeおよびYの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに1200℃で熱処理を施した。1200℃で熱処理を施した $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉末および $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ 粉末を粉末混合法で混合させた後、1400℃で熱処理を施し、さらに粒径を制御して原料粉末を得た。平均粒子径は $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。該電極反応層の粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は100mPasであった。前記スラリーを、空気極支持体表面上にスラリーコート法で成膜した後に1400℃で焼結させた。厚さは $30\text{ }\mu\text{m}$ であったこと以外は実施例1と同様とした。

【0149】

(比較例4)

電解質を1500℃で焼結させたこと以外は比較例3と同様にした。

【0150】

(11)ガス漏れ試験

発電試験前に空気極支持体内部に窒素ガスを流し、空気極内部から0.1MPaの圧力を加え、電解質を透過するガス透過量を測定した。これにより電解質がガス透過性が無い膜であるかを評価した。

【0151】

(12)発電試験

上記方法で作製した電池(燃料極有効面積： 150cm^2)に対して発電試験を行った。このときの運転条件は以下のとおりであった。

燃料： $(\text{H}_2 + 1\% \text{H}_2\text{O}) : \text{N}_2 = 1:2$

酸化剤：Air

発電温度： 800°C

電流密度： 0.3Acm^{-2}

【0152】

(13)耐久試験

前記発電試験と同一条件下で1000時間保持した。その後、電流密度を 0Acm^{-2} に下げた状態で室温まで温度を下げた後、再度 800°C まで昇温し同様の条件で500時間保持した。再度電流密度を 0Acm^{-2} に下げた状態で室温まで温度を下げた後、 800°C まで昇温し同様の条件で500時間保持した。このようにヒートサイクルを2回含む合計2000時間の耐久試験を実施した。

【0153】

(14)電解質表面の組成分析

発電試験用電池と同様の条件で作製した電池を用いて電解質の燃料極側表面のマンガン

成分の含有量について調べた。なお、マンガンの含有量は島津製作所製の島津電子線マイクロアナライザー E P M A - 8705を用いて測定した。測定条件は以下に示すとおりである。

加速電圧：15 k W

照射電流量：50 n A

分光結晶：LiF

分析線：Mn K α 線 (2. 103 Å)

【0154】

【表1】

| | ガス透过量 ($\times 10^{-10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) | Mn量 (wt%) | 初期電位 (V) |
|------|--|--------------|-------------|
| 実施例1 | 1.8 | 2.8 | 0.61 |
| 比較例1 | 3.0 | 4.8 | 0.40 |
| 比較例2 | 6.5 | 5.5 | 0.48 |
| 比較例3 | 210 | 0.1 | 0.41 |
| 比較例4 | 17.5 | 4.8 | 0.54 |

【0155】

【表2】

| | 初期電位 (V) | 1000時間後 (V) | 1500時間後 (V) | 2000時間後 (V) | 40000時間後 推定電位(V) |
|------|-------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| 実施例1 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.58 |
| 比較例1 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.395 | 0.30 |
| 比較例2 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.475 | 0.38 |
| 比較例3 | 0.41 | 0.41 | 0.40 | 0.38 | 0 |
| 比較例4 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.505 | 0.41 |

【0156】

表1、表2に実施例1、比較例1～4におけるガス透過量、電解質の燃料極側表面のMn含有量、発電結果および耐久結果を示す。なお、表2には40000時間後の推定電位を示すがこれは定置型の燃料電池として求められる寿命が40000時間であるためである。一般的に40000時間での電位低下率が10%以下であれば問題ないとされている。発電電位で比較すると実施例1タイプにすることで比較例よりも明らかに電位向上することがわかる。また、耐久試験においても実施例ではほとんど電位変化が見られず、40000時間後においても低下率10%未満で、かつ比較例の初期電位より高い値を呈しているのがわかる。以上の結果から、電極反応層として実施例1に示すようなSSZからなる層を設けることによって出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができることを確認することができた。また、比較例3が悪い理由としては電極反応層の焼結性が低いことによって電解質のガス透過性が不十分であることが考えられ、他の比較例については電解質へのマンガンの拡散が多いことによる電位低下と燃料極側表面で測定されたマンガン含有量が多いことから電解質表面の粒子径が大きいことによって生じる燃料極との密着性低下が原因で耐久性が低くなっているものと推測された。

【0157】

(第二の層の細孔径について)

(実施例2)

第二の層の材料はSSZとし、該組成は、90 mol% ZrO₂-10mol% Sc₂O₃として、原料の平均粒子径は0.5 μmからなるものを用い、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、1350°Cで焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0158】

(実施例3)

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、90 mol% ZrO₂-10mol% Sc₂O₃として、原料の平均粒子径は0.5 μmからなるものを用いて、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、1380°Cで焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0159】

(実施例4)

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、90 mol% ZrO₂-10mol% Sc₂O₃として、原料の平均粒子径は0.5 μmからなるものを用いて、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、1400°Cで焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0160】

(実施例5)

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、90 mol% ZrO₂-10mol% Sc₂O₃として、原料の平均粒子径は2 μmからなるものを用いて、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、1430°Cで焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0161】

(実施例6)

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、90 mol% ZrO₂-10mol% Sc₂O₃として、原料の平均粒子径は5 μmからなるものを用いて、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、1430°Cで焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0162】

(実施例7)

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、90 mol% ZrO₂-10mol% Sc₂O₃として、原料の平均粒子径は5 μmからなるものを用いて、第一の層表面上にスラリーコート法で成膜した後、1450°Cで焼結させたこと以外は実施例1と同様の方法とした。

【0163】

(15)細孔径の測定

実施例1～7の電池に対して第二の層における細孔径を測定した。なお、測定に用いた電池は発電試験用電池と同様の方法で作製したものである。

【0164】

【表3】

| | 細孔径 (μm) | ガス透過量 (×10 ⁻¹⁰ ms ⁻¹ Pa ⁻¹) | Mn量 (wt%) | 初期電位 (V) |
|------|-------------|--|--------------|-------------|
| 実施例1 | 2 | 1.8 | 2.8 | 0.61 |
| 実施例2 | 0.2 | 1.5 | 2.3 | 0.61 |
| 実施例3 | 0.1 | 1.1 | 4.0 | 0.60 |
| 実施例4 | 0.08 | 0.6 | 4.6 | 0.55 |
| 実施例5 | 5 | 3.2 | 3.5 | 0.60 |
| 実施例6 | 10 | 8.5 | 3.2 | 0.60 |
| 実施例7 | 12 | 14.5 | 4.4 | 0.55 |

【0165】

【表4】

| | 初期電位 (V) | 1000時間後 (V) | 1500時間後 (V) | 2000時間後 (V) | 40000時間後 推定電位(V) |
|-------|-------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| 実施例 1 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.58 |
| 実施例 2 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.58 |
| 実施例 3 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.57 |
| 実施例 4 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.51 |
| 実施例 5 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.57 |
| 実施例 6 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.57 |
| 実施例 7 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.51 |

【0166】

表3、表4に細孔径に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1～3、5,6においては電位が0.6V程度で高く、40000時間後の推定電位においても電位低下率も10%未満であり問題ない。これに対して、実施例4,7は0.55V程度とやや低くなっているが初期および40000時間後における電位は比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない範囲である。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から第二の層における細孔径としては0.1～10μmがより好ましいことを確認することができた。

【0167】

また、表3に示す電解質のガス透過量を比較すると実施例5～7では好ましい $Q \leq 2.8 \times 10^{-9} \text{ ms}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ではあるが、より好ましい $Q \leq 2.8 \times 10^{-10} \text{ ms}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ではなく、一方、実施例1～4はより好ましい $Q \leq 2.8 \times 10^{-10} \text{ ms}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であることから電解質のガス透過性を考慮すると、空気極の細孔径d1と第一の層の細孔径d2と第二の層の細孔径d3はd1>d2>d3であることが好ましいことを確認することができた。

【0168】

(16) 空隙率の測定

実施例1～7の電池に対して第二の層における空隙率を測定した。なお、用いた電池は発電試験用電池と同様の方法で作製したものである。

【0169】

【表5】

| | 空隙率 (%) | ガス透過量 ($\times 10^{-10} \text{ ms}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) | Mn量 (wt%) | 初期電位 (V) |
|-------|------------|--|--------------|-------------|
| 実施例 1 | 14 | 1.8 | 2.8 | 0.61 |
| 実施例 2 | 6 | 1.5 | 2.3 | 0.61 |
| 実施例 3 | 3 | 1.1 | 4.0 | 0.60 |
| 実施例 4 | 2 | 0.6 | 4.6 | 0.55 |
| 実施例 5 | 25 | 3.2 | 3.5 | 0.60 |
| 実施例 6 | 40 | 8.5 | 3.2 | 0.60 |
| 実施例 7 | 43 | 14.5 | 4.4 | 0.55 |

【0170】

【表6】

| | 初期電位 (V) | 1000 時間後 (V) | 1500 時間後 (V) | 2000 時間後 (V) | 40000 時間後 推定電位(V) |
|------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 実施例1 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.58 |
| 実施例2 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.58 |
| 実施例3 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.57 |
| 実施例4 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.51 |
| 実施例5 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.57 |
| 実施例6 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.57 |
| 実施例7 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.51 |

【0171】

表5、表6に空隙率に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1～3、5,6においては電位が0.6V程度で高く、40000時間後における推定電位においても電位低下率も10%未満であり問題ない。これに対して、実施例4,7は0.55V程度とやや低くなっているが初期および40000時間後における電位は比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない範囲である。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から、第二の層における空隙率としては3～40%がより好ましいことを確認することができた。

【0172】

(第二の層の厚みについて)

(実施例8)

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃として、厚みを3μmとしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0173】

(実施例9)

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃として、厚みを5μmとしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0174】

(実施例10)

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃として、厚みを30μmとしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0175】

(実施例11)

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃として、厚みを50μmとしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0176】

(実施例12)

第二の層の材料はSSZであり、該組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃として、厚みを55μmとしたこと以外は実施例1と同様とした。

【0177】

【表7】

| | 厚み (μm) | ガス透過量 ($\times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) | Mn量 (wt%) | 初期電位 (V) |
|--------|-------------------------|--|--------------|-------------|
| 実施例 1 | 10 | 1.8 | 2.8 | 0.61 |
| 実施例 8 | 3 | 0.8 | 4.4 | 0.55 |
| 実施例 9 | 5 | 0.8 | 3.9 | 0.59 |
| 実施例 10 | 30 | 2.8 | 1.2 | 0.62 |
| 実施例 11 | 50 | 10.0 | 0.8 | 0.60 |
| 実施例 12 | 55 | 17.5 | 0.2 | 0.55 |

【0178】

【表8】

| | 初期電位 (V) | 1000 時間後 (V) | 1500 時間後 (V) | 2000 時間後 (V) | 40000 時間後 推定電位(V) |
|--------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 実施例 1 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.58 |
| 実施例 8 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.51 |
| 実施例 9 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.56 |
| 実施例 10 | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.59 |
| 実施例 11 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.57 |
| 実施例 12 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.52 |

【0179】

表7,8に第二の層に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1,9~11の範囲である厚みが5~50 μm では、高い電位を呈し、かつ40000時間後の推定電位においても電位低下率が10%未満であり問題ない。実施例8,12である厚みが3 μm , 55 μm の場合においては、実施例1,9~11の範囲の電位より低い値を呈しているが、初期および40000時間後においても比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から、第二の層における厚みとしては5~50 μm の範囲であるとより好ましいことが確認することができた。

【0180】

表1,3,5,7において電解質の燃料極側表面でのマンガン成分の含有量を示してきた。実施例1~12で比較すると、マンガン成分が4重量%よりも多く含まれる実施例4,7,8およびマンガン成分が0.3重量%未満である実施例12において初期電位が低下する傾向が見られている。また、比較例においては比較例1,2,4はマンガン成分が4重量%よりも多く含まれ、比較例3はマンガン成分が0.1重量%となっておりいずれも発電電位および耐久性能が実施例より低くなっている。以上より出力性能および耐久性能の面から、電解質の燃料極側表面におけるマンガン成分の含有量は0.3~4重量%であることがより好ましいことを確認することができた。

【0181】

(第一の層における厚みについて)

(実施例13)

第一の層としては、 $(\text{La}_{1-x}\text{Ax})_y\text{MnO}_3$ とYSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / 90\text{ mol\% ZrO}_2 - 10\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3 = 50/50$ であるものを用い、厚みが3 μm であること以外は実施例1と同様にした。

【0182】

(実施例14)

第一の層としては、 $(\text{La}_{1-x}\text{Ax})_y\text{MnO}_3$ とYSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / 90\text{ mol\% ZrO}_2 - 10\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3 = 50/50$ であるものを用い、厚みが5 μm であること以外は実施例1と同様にした。

【0183】

(実施例15)

第一の層としては、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ とYSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3 / 90\text{ mol\%} ZrO_2 - 10\text{ mol\%} Y_2O_3 = 50/50$ であるものを用い、厚みが $30\mu\text{m}$ であること以外は実施例1と同様にした。

【0184】

(実施例16)

第一の層としては、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ とYSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3 / 90\text{ mol\%} ZrO_2 - 10\text{ mol\%} Y_2O_3 = 50/50$ であるものを用い、厚みが $50\mu\text{m}$ であること以外は実施例1と同様にした。

【0185】

(実施例17)

第一の層としては、 $(La_{1-x}A_x)_yMnO_3$ とYSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3 / 90\text{ mol\%} ZrO_2 - 10\text{ mol\%} Y_2O_3 = 50/50$ であるものを用い、厚みが $55\mu\text{m}$ であること以外は実施例1と同様にした。

【0186】

【表9】

| | 厚み (μm) | ガス透過量 ($\times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) | Mn量 (wt%) | 初期電位 (V) |
|--------|-------------------------|--|--------------|-------------|
| 実施例 1 | 20 | 1.8 | 2.8 | 0.61 |
| 実施例 13 | 3 | 4.0 | 4.5 | 0.55 |
| 実施例 14 | 5 | 2.5 | 4.0 | 0.58 |
| 実施例 15 | 30 | 1.5 | 2.7 | 0.61 |
| 実施例 16 | 50 | 2.8 | 2.5 | 0.59 |
| 実施例 17 | 55 | 4.0 | 2.4 | 0.55 |

【0187】

【表10】

| | 初期電位 (V) | 1000時間後 (V) | 1500時間後 (V) | 2000時間後 (V) | 40000時間後 推定電位(V) |
|--------|-------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| 実施例 1 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.58 |
| 実施例 13 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.51 |
| 実施例 14 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.55 |
| 実施例 15 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.58 |
| 実施例 16 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.56 |
| 実施例 17 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.52 |

【0188】

表9,10に第一の層に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例1,14~16の範囲である厚みが $5\sim 50\mu\text{m}$ であると高い電位を呈し、かつ40000時間後の推定電位においても電位低下率が10%未満であり問題ない。厚みが $3\mu\text{m}, 55\mu\text{m}$ の場合においては実施例1,14~16の範囲の電位より低い値を呈しているが、初期および40000時間後においても比較例より高い電位で、40000時間までの電位低下率も10%未満であることから問題ない。以上に示すように出力性能および耐久性能の面から、第一の層における厚みとしては $5\sim 50\mu\text{m}$ の範囲であるとより好ましいことを確認することができた。

【0189】

(第一の層および第二の層における材料について)

(実施例18)

第二の層の材料はScYSZであり、該組成は、 $90\text{ mol\%} ZrO_2 - 5\text{ mol\%} Sc_2O_3 - 5\text{ mol\%} Y_2O_3$ である。Zr, ScおよびYの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒

子径は $2\mu\text{m}$ であったこと以外は実施例1と同様にした。

【0190】

(実施例19)

第一の層としては、 $(\text{La}_{1-x}\text{Ax})_y\text{MnO}_3$ とSSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / 90\text{ mol\% ZrO}_2 - 10\text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3 = 50/50$ であるものを用いた。La, Sr, Mn, ZrおよびScの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $5\mu\text{m}$ であった。

【0191】

(実施例20)

第一の層としては、 $(\text{La}_{1-x}\text{Ax})_y(\text{Mn}_{1-z}\text{Ni}_z)_z\text{O}_3$ とSSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_z\text{O}_3 / 90\text{ mol\% ZrO}_2 - 10\text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3 = 50/50$ であるものを用いた。La, Sr, Mn, Ni, ZrおよびScの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $5\mu\text{m}$ であった。

【0192】

(実施例21)

第一の層としては、 $(\text{La}_{1-x}\text{Ax})_y(\text{Mn}_{1-z}\text{Ni}_z)_z\text{O}_3$ とScYSZが均一に混合された層であり、該組成およびその重量比率としては、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_z\text{O}_3 / 90\text{ mol\% ZrO}_2 - 5\text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3 - 5\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3 = 50/50$ であるものを用いた。La, Sr, Mn, Ni, Zr, YおよびScの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $5\mu\text{m}$ であった。

【0193】

【表11】

| | ガス透過量 ($\times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) | Mn量 (wt%) | 初期電位 (V) |
|--------|--|--------------|-------------|
| 実施例 1 | 1.8 | 2.8 | 0.61 |
| 実施例 18 | 1.0 | 3.0 | 0.61 |
| 実施例 19 | 2.4 | 2.4 | 0.64 |
| 実施例 20 | 1.8 | 1.5 | 0.69 |
| 実施例 21 | 1.0 | 1.7 | 0.68 |

【0194】

【表12】

| | 初期電位 (V) | 1000時間後 (V) | 1500時間後 (V) | 2000時間後 (V) | 40000時間後 推定電位(V) |
|--------|-------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| 実施例 1 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.58 |
| 実施例 18 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.56 |
| 実施例 19 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 |
| 実施例 20 | 0.69 | 0.69 | 0.69 | 0.69 | 0.66 |
| 実施例 21 | 0.68 | 0.68 | 0.68 | 0.68 | 0.65 |

【0195】

表11, 12には実施例1, 18~21に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例18は実施例1の第二の層の材料をScYSZに変えた電池だが、実施例1より初期電位および耐久電位のいずれも幾分低くなるが問題ない範囲であり、第二の層としてScYSZを用いても問題ないことを確認することができた。実施例19では酸素イオン導電性を有する材料をYSZからSSZに変えた電池であるが、初期電位および耐久電位のいずれも実施例1より高い電位を呈する結果となり、実施例20においては電子導電性を有する酸化物として実施例1のタイ

のランタンマンガナイトにNiを固溶させたタイプだが、さらに0.05Vも電位が高くなることが確認され、酸素イオン導電性を有する材料をScYSZに変えた実施例21においても実施例20とほとんど変わらない位の高い電位を呈することが確認された。以上の結果から、実施例19～21の構成にすることでより好ましいことを確認することができた。

【0196】

(電解質の構成について)

(実施例22)

電解質の材料としてはScYSZとし、該組成は90 mol% ZrO₂-5mol% Sc₂O₃-5mol% Y₂O₃である。Zr, Y, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は0.5 μmであったこと以外は実施例1と同様とした。

【0197】

(実施例23)

電解質の材料としてはSSZとし、該組成は90 mol% ZrO₂-10mol% Sc₂O₃である。Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は0.5 μmであったこと以外は実施例1と同様とした。

【0198】

(実施例24)

電解質の材料としてはSSZおよびYSZとし、該組成は90 mol% ZrO₂-10mol% Sc₂O₃および90 mol% ZrO₂-10mol% Y₂O₃である。第二の層表面上にYSZをスラリーコート法で成膜した後、YSZ表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した。1400°Cで焼結させた。なお、各々の層の厚みは15 μmであった。

【0199】

(実施例25)

電解質の材料としてはSSZおよびYSZとし、該組成は90 mol% ZrO₂-10mol% Sc₂O₃および90 mol% ZrO₂-10mol% Y₂O₃である。第二の層表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した後、SSZ表面上にYSZをスラリーコート法で成膜し、さらにYSZ表面上にSSZをスラリーコート法で成膜した。各々の層を1400°Cで共焼結させた。なお、各々の層の厚みは10 μmであった。

【0200】

【表13】

| | ガス透過量 (×10 ⁻¹⁰ ms ⁻¹ Pa ⁻¹) | Mn量 (wt%) | 初期電位 (V) |
|--------|--|--------------|-------------|
| 実施例 1 | 1.8 | 2.8 | 0.61 |
| 実施例 22 | 1.6 | 2.8 | 0.63 |
| 実施例 23 | 8.5 | 1.6 | 0.64 |
| 実施例 24 | 1.8 | 1.8 | 0.65 |
| 実施例 25 | 2.1 | 1.6 | 0.66 |

【0201】

【表14】

| | 初期電位 (V) | 1000時間後 (V) | 1500時間後 (V) | 2000時間後 (V) | 40000時間後 推定電位(V) |
|--------|-------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| 実施例 1 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.58 |
| 実施例 22 | 0.63 | 0.63 | 0.63 | 0.63 | 0.60 |
| 実施例 23 | 0.64 | 0.64 | 0.64 | 0.64 | 0.61 |
| 実施例 24 | 0.65 | 0.65 | 0.65 | 0.65 | 0.62 |
| 実施例 25 | 0.66 | 0.66 | 0.66 | 0.66 | 0.63 |

【0202】

表13, 14には実施例1, 22~25に対する初期電位、耐久試験電位の結果を示す。実施例22, 23は電解質材料をScYSZ, SSZに変えたものだが、電解質材料を変えることによっても初期電位が向上することがわかる。また、マンガンの含有量においてもスカンジアが多いほど少なくなる傾向が見られた。実施例24, 25のような構成になるとさらに初期電位が向上することが確認され、YSZを含んでいるにも関わらずマンガンの含有量も少なくなる傾向が見られた。以上により出力性能の面から、実施例24, 25の構成とすることがより好ましいことを確認することができた。

【図面の簡単な説明】

【0203】

【図1】円筒タイプの固体酸化物形燃料電池の断面を示す図である。

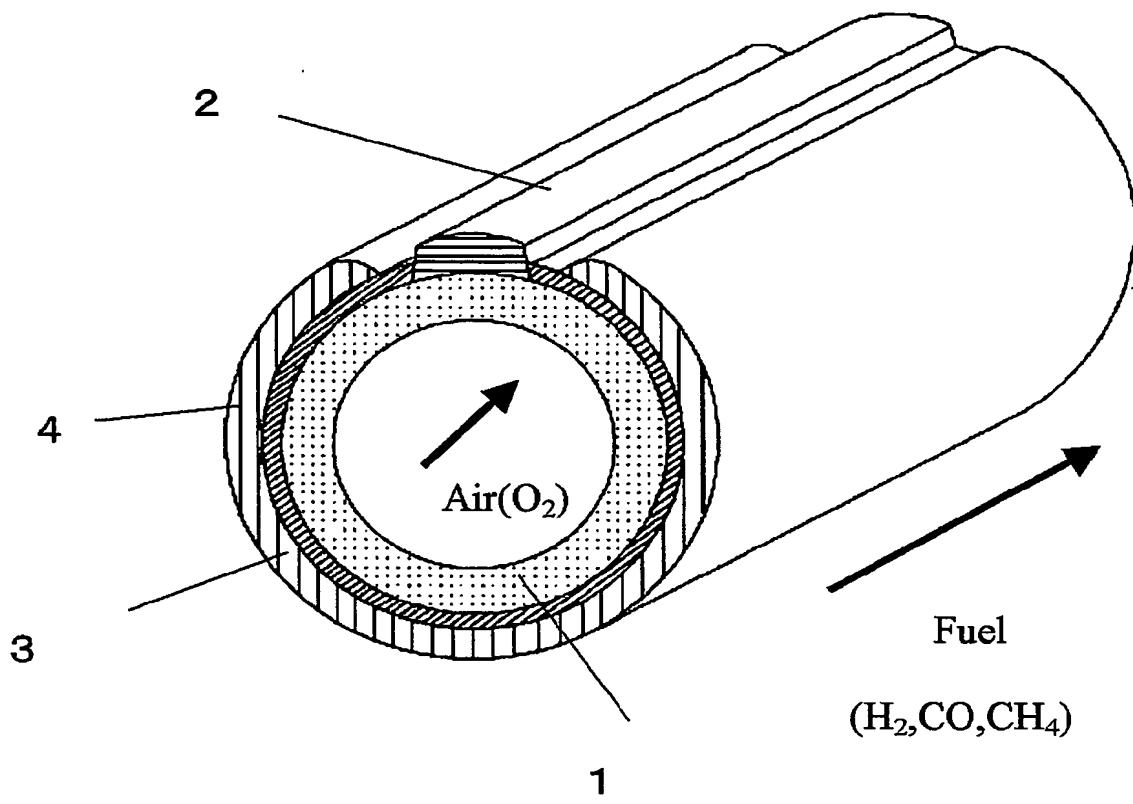
【図2】図1に示す固体酸化物形燃料電池の空気極、電解質および燃料極構成について好ましい構成を示した断面図である。

【符号の説明】

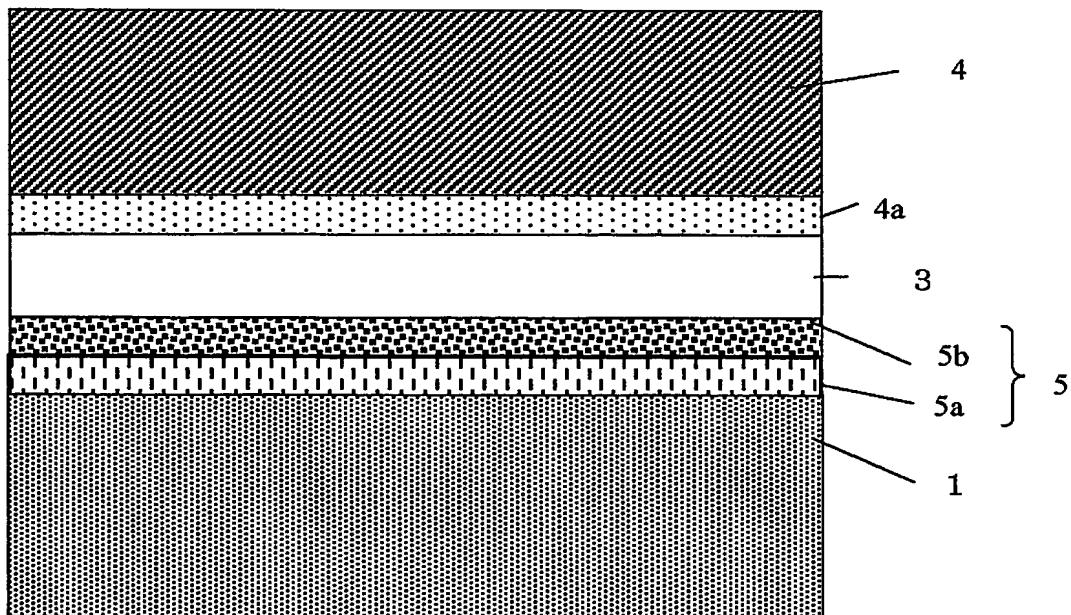
【0204】

- 1: 空気極支持体
- 2: インターコネクター
- 3: 電解質
- 4: 燃料極
- 5: 電極反応層
- 5a: 第一の層
- 5b: 第二の層
- 4a: 燃料側電極反応層

【書類名】図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電解質へのマンガンの拡散を抑制することで、出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物からなる空気極と、電解質と、燃料極とを備え、前記空気極と前記電解質の間に電極反応層が設けられた固体酸化物形燃料電池であって、前記電極反応層は、前記空気極から前記電解質に向かって第一の層と、第二の層とを備えてなり、前記第一の層は少なくともマンガンを含むペロブスカイト型酸化物とスカンジア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとが均一に混合された層からなり連通した開気孔を有し、かつ前記第二の層は少なくともスカンジアを固溶させたジルコニア材料からなり連通した開気孔を有することを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【選択図】 図2

特願 2004-044205

出願人履歴情報

識別番号

[000010087]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
氏名 東陶機器株式会社